

avec laquelle vous m'avez écouté et je termine en empruntant ces vers de notre La Fontaine:

«Si de vous agréer je n'emporte le prix,  
«J'aurai du moins l'honneur de l'avoir entrepris».

Ὁ πρόεδρος κ. Ζέγγελης εὐχαριστεῖ ἐκ μέρους τῆς Ἀκαδημίας τὸν κ. Berthélemy διὰ τὴν γενομένην διάλεξίν του καὶ ἰδίως διὰ τὰς τιμητικὰς περὶ Ἑλλάδος καὶ Ἑλλήνων ἐκφράσεις του.

#### ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΜΗ ΜΕΛΩΝ

ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΙΣ: *Περὶ τῶν ἐστιακῶν καὶ συζυγῶν σημείων τῶν μὴ συνεχῶν λύσεων ἐν τῷ λογισμῷ τῶν μεταβολῶν\**, ὑπὸ τοῦ κ. Νείλου Σακελλαρίου.

ΧΗΜΕΙΑ. — Σύνθεσις τῶν φωσφορικῶν ἀλάτων τοῦ Ἀρσενικοῦ, ὑπὸ τῶν κ.κ. Σ. Μ. Χόρς καὶ Σ. Μπέτση. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Α. Χ. Βουρνάζου.

#### I. ΟΥΔΕΤΕΡΟΝ ΟΡΘΟΦΩΣΦΟΡΙΚΟΝ ΑΡΣΕΝΙΚΟΝ ΚΑΙ ΟΞΙΝΑ ΑΥΤΟΥ ΠΕΡΙΠΛΟΚΑ

Οὐδεμία ἀπλή ἔνωσις Ἀρσενικοῦ μετὰ φωσφορικοῦ ὀξέος ἔχει μέχρι τοῦδε παρασκευασθῆ. Ἡ ὑπαρξὶς τοιαύτης κανονικῆς ἐνώσεως ἐθεωρήθη ἀπίθανος, ὡς ἐκ τῆς ἠλεκτροαρνητικότητος τοῦ Ἀρσενικοῦ καὶ τῆς μεγίστης ὁμοιότητος τῶν ἐνώσεων αὐτοῦ πρὸς τὰς τοῦ φωσφόρου, καὶ δὴ τῆς ιδιότητος τοῦ Ἀρσενικοῦ νὰ σχηματίζῃ τὸ Ἀρσενικικὸν ὀξὺ  $H_3AsO_4$  τελείως ἀνάλογον ὡς πρὸς τοὺς χαρακτῆρας μὲ τὸ φωσφορικὸν ὀξὺ  $H_3PO_4$ .

Ἐν τῇ βιβλιογραφίᾳ ἀναγράφεται μόνον ὅτι «τὸ ὕδαρὸς διάλυμα τοῦ φωσφορικοῦ ὀξέος διαλύει ἐν βρασμῷ σημαντικὰ ποσὰ τριοξειδίου τοῦ ἀρσενικοῦ, χωρὶς ὅμως δι' ἐξατμίσεως νὰ ἀπομονῶται ἔνωσις τις» (Gmelin - Kraut's III, 2, σελ. 444).

Πρὸς ἐπίτευξιν τῆς συνθέσεως ἐνώσεως τοῦ ἀρσενικοῦ μετὰ τοῦ φωσφορικοῦ ὀξέος ἐπειράθημεν νὰ φέρωμεν εἰς ἐπίδρασιν τὸ πυροφωσφορικὸν ὀξὺ ἐν θερμοκρασίᾳ ἀνωτέρα τῆς τοῦ σχηματισμοῦ του (214°), μετὰ ἐνώσεων τοῦ Ἀρσενικοῦ.

Ὡς καταλληλοτέραν πρὸς τοῦτο εὔρομεν τὸ τριοξειδίου τοῦ Ἀρσενικοῦ τὸ ὁποῖον πράγματι θερμαινόμενον μετὰ πυροφωσφορικοῦ ὀξέος παρέχει ἐνώσεις σταθερᾶς συστάσεως καὶ καλῶς κρυσταλλουμένας. Ἐκ τούτων περιγράφομεν ἐν τῇ παρούσῃ

\* Θὰ δημοσιευθῆ εἰς ἐπόμενον τεῦχος.

ἀνακοινώσει τὸ κανονικὸν ὀρθοφωσφορικὸν ἄλας  $\text{AsPO}_4$  καὶ ἔνωσιν αὐτοῦ μετὰ πυροφωσφορικοῦ ὀξέος  $4\text{AsPO}_4 \cdot 3\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .

### Πειραματικὸν μέρος.

**Ὄρθοφωσφορικὸν Ἄρσενικόν.** — Πρὸς παρασκευὴν τοῦ κανονικοῦ ἄλατος ἐλήφθη ἐν χωνευτηρίῳ ἐκ πυριτίας ὑάλου ὀρθοφωσφορικὸν ὀξὺ καὶ ἐθερμάνθη μέχρι τῆς θερμοκρασίας τῶν  $214^\circ$  ὅτε μετετρέπη εἰς πυροφωσφορικὸν ὀξὺ. Εἶτα προσετέθη κατὰ μικρὰ ποσὰ καὶ ὑπὸ συνεχῆ ἀνάδουσιν τριοξειδίου τοῦ Ἄρσενικοῦ κατ' ἀναλογίαν 1 μορίου αὐτοῦ πρὸς 2 μόρια φωσφορικοῦ ὀξέος. Ἡ θερμοκρασία κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς προσθήκης τοῦ  $\text{As}_2\text{O}_3$  ἐκυμαίνετο μεταξὺ  $230^\circ$  —  $245^\circ$  διατηρουσα ἐν τῆξει τὴν μάζαν. Ἄμα τῇ προσθήκῃ ὅλης τῆς ποσότητος τοῦ  $\text{As}_2\text{O}_3$  ἠὺξήθη ἡ θέρμανσις, ὁπότε περὶ τὴν θερμοκρασίαν τῶν  $280^\circ$  ἐστερεοποιήθη τὸ περιεχόμενον τοῦ χωνευτηρίου πρὸς λευκὴν σκληρὰν μάζαν λίαν δύσθραυστον. Μικροσκοπικῶς ἐξεταζόμενον τὸ προῖον τοῦτο φαίνεται ἀποτελούμενον ἐκ μικρῶν διαφανῶν πρισματικῶν βελονῶν.

Τὸ σῶμα ὑπεβλήθη εἰς ἀνάλυσιν διαπιστοῦσαν τὸν τύπον  $\text{AsPO}_4$ .

Οὐσίας γρ. 0,2110: 0,09153 As ( $24.42$  κ. ἐ.  $J \frac{K}{10}$ )

Οὐσίας » 0,1782: 0,11823  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Υπολογισθὲν As = 44.09 PO<sub>4</sub> = 55.91.

Εὐρεθὲν As = 43.37 PO<sub>4</sub> = 56.62.

Πρὸς καθαρισμόν τοῦ προῖόντος ὑπεβλήθη τοῦτο εἰς κατεργασίαν μετ' ἀνυδρίτου τοῦ ὀξικοῦ ὀξέος, διηθήθη καὶ ἐπλύθη δις ἔτι δι' ἀνυδρίτου. Ἐξηράνθη εἶτα τελείως ἐν ξηραντήρι κενοῦ ὑπεράνω  $\text{P}_2\text{O}_5$  καὶ ὑπεβλήθη εἰς ἀνάλυσιν.

Οὐσίας: 0.2976 γρ.: 0.13039 γρ. As ( $34.79$  κ. ἐ.  $J \frac{K}{10}$ )

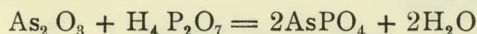
Οὐσίας: 0.1638 γρ.: 0.10783 γρ.  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Υπολογισθὲν As = 44.09 PO<sub>4</sub> = 55.91.

Εὐρεθὲν As = 43.81 PO<sub>4</sub> = 56.18.

Πρὸς ἐπίτευξιν τῆς παρασκευῆς τοῦ ἄλατος τούτου ἀπαιτεῖται ἐλαχίστη περισεία φωσφορικοῦ ὀξέος, ἥτις ἀπομακρύνεται διὰ τοῦ ἐπομένου καθαρισμοῦ δι' ἀνυδρίτου ὀξικοῦ ὀξέος.

Ἐπομένως ἡ σύνθεσις τοῦ ὀρθοφωσφορικοῦ Ἄρσενικοῦ χωρεῖ κατὰ τὴν ἐξίσωσιν:



**Ἰδιότητες.** — Τὸ ὀρθοφωσφορικὸν Ἄρσενικὸν ἐκτιθέμενον εἰς τὸν ἀέρα προσβάλλεται ὑπὸ τῆς ὑγρασίας ἀποσυντιθέμενον, ὅτε ἀποβάλλονται κρύσταλλοι τριοξειδίου τοῦ Ἄρσενικοῦ ὡς ἐκ τούτου φυλάσσεται ἐν ξηραντήρι πεντοξειδίου τοῦ φωσφό-



ρου. Ὑπὸ τοῦ ὕδατος διαλύεται ἐν μέρει, ἐν μέρει δὲ ἀποσυντίθεται ἀποβαλλομένου ἀμόρφου  $As_2O_3$ . Βραζόμενον μετὰ μεγάλης περισσεΐας ὕδατος διαλύεται τελείως.

Διαλύεται τελείως ζεόμενον μετὰ διαλυμάτων ἀμμωνίας ἢ καυστικῶν ἀλκαλίων.

Ἐκ τῶν ὀργανικῶν διαλυτικῶν μέσων, ἡ ὀξόνη, ὁ ἀνυδρίτης τοῦ ὀξικοῦ ὀξέος καὶ τὸ κρυσταλλικὸν ὀξικὸν ὀξὺ διαλύουσιν ἐλάχιστα τὸ σῶμα τοῦτο. Εἰς τὸν αἰθυλικὸν αἰθέρα εἶναι ἀδιάλυτον. Εἰς μεθυλικὸν πνεῦμα διαλύεται εἰς ποσὸν ὑπολογίσιμον, ἐκ δὲ τοῦ διαλύματος μετὰ τὴν ἐξάτμισιν ἀποβάλλεται κρυσταλλικὸν τριοξειδίου Ἀρσενικοῦ.

Θερμαινόμενον μετὰ ὕδατος διαλύματος ὀρθοφωσφορικοῦ ὀξέος 25% διαλύεται ἐν μέρει, μετὰ δὲ τὴν ψύξιν τοῦ προκύπτοντος διαλύματος, ἀποβάλλονται κρύσταλλοι τριοξειδίου τοῦ Ἀρσενικοῦ. Τὸ κεκορεσμένον διάλυμα περιέχει ποσότητα Ἀρσενικοῦ ἀντιστοιχοῦσαν εἰς ποσότητα φωσφορικοῦ Ἀρσενικοῦ περίπου 4%.

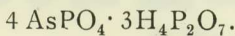
#### Ἐνωσις ὀρθοφωσφορικοῦ Ἀρσενικοῦ μετὰ πυροφωσφορικοῦ ὀξέος.

Ἐὰν τὸ πείραμα τῆς ὥς ἄνω συνθέσεως τελεσθῇ ἐν περισσεΐᾳ φωσφορικοῦ ὀξέος λαμβάνεται προϊὸν τελείως διάφορον. Αἰ ἐπὶ τούτου τελεσθεῖσαι ἀναλυτικαὶ ἔρευναι ἀπέδειξαν ὅτι πρὸς παρασκευὴν αὐτοῦ πρέπει νὰ ληφθῶσιν ἐν μῶριον τριοξειδίου τοῦ Ἀρσενικοῦ ἕναντι 5 μορίων φωσφορικοῦ ὀξέος.

Πρὸς ἐκτέλεσιν τοῦ πειράματος θερμαίνεται ἐντὸς χωνευτηρίου ἐκ πυριτίας ὑάλου τὸ φωσφορικὸν ὀξὺ μέχρι 214° καὶ εἶτα προστίθεται τὸ τριοξειδίου τοῦ Ἀρσενικοῦ ὀλίγον κατ' ὀλίγον καὶ ὑπὸ ἀνάδευσιν, τῆς θερμοκρασίας τηρουμένης κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς προσθήκης μετὰξὺ 220° — 240°. Τότε προκύπτει διαυγὲς ρευστὸν ὄπερ θερμαινόμενον ἐντονώτερον ἄρχεται θολούμενον περὶ τὴν θερμοκρασίαν τῶν 250°, περὶ τοὺς 300° καθίσταται πυκνόρρευστον καὶ περὶ τοὺς 320° πήγνυται πρὸς λευκὴν στερεὰν μάζαν. Αὕτη μικροσκοπικῶς ἐξεταζομένη φαίνεται ἀποτελουμένη ἐκ μεγάλων πρισματικῶν βελονῶν καλῶς ἐσχηματισμένων.

Τὸ προϊὸν τοῦτο διαλυόμενον εἰς ἀμμωνίαν παρέχει ἀντιδράσεις ὀρθοφωσφορικῶν καὶ πυροφωσφορικῶν ἀνιόντων ἐντόνως θετικᾶς, μεταφωσφορικῶν δὲ ἀνιόντων ἀρνητικῆν.

Ἡ ποσοτικὴ ἀνάλυσις αὐτοῦ διεπίστωσε τὴν σύστασιν:



Οὐσίας 0.5538 γρ.: 0.13402 γρ. As (35.75 κ. ἔ. J  $\frac{K}{10}$ )

Οὐσίας 0.4046 γρ.: 0.3693 γρ.  $Mg_2P_2O_7$ .

Ὑπολογισθὲν As = 24.69, P = 25,55.

Ἐυρεθὲν As = 24.20, P = 25,44.

Ἡ δξόνη, τὸ κρυσταλλικὸν δξικὸν δξὺ καὶ ὁ ἀνυδρίτης τούτου ἐπιδρῶντα ἐπὶ τοῦ σώματος τούτου ἀφαιροῦσι τὸ πυροφωσφορικὸν δξὺ καταλείποντα ἀδιάλυτον τὸ ὀρθοφωσφορικὸν Ἀρσενικόν. Ἡ δρᾶσις αὕτη τελεῖται ταχέως τῇ ἐπιδράσει τῆς δξόνης, ἥτις μετὰ μιᾶς ὥρας ἐπίδρασιν ἀφαιρεῖ τὸ σύνολον τοῦ πυροφωσφορικοῦ δξέος· μακροτέρα ἐπίδρασις τῆς οὔτω ἐμπλουτισθείσης εἰς δξὺ δξόνης προκαλεῖ τὴν βαθμιαίαν διάσπασιν τοῦ ἀπομένοντος σώματος, σχηματιζομένου τελικῶς τριοξειδίου τοῦ Ἀρσενικοῦ. Ὁ ἀνυδρίτης τοῦ δξικοῦ δξέος δρᾶ πολὺ βραδύτερον· οὔτω παρασκευάσμα ἀφεθὲν ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν ἀνυδρίτου δξικοῦ δξέος ἐπὶ 7 ἡμέρας καὶ ἐξετασθὲν μικροσκοπικῶς ἔδειξεν ἀναλλοιώτους τοὺς χαρακτηριστικοὺς κρυστάλλους τοῦ φωσφορικοῦ Ἀρσενικοῦ.

Ἴνα προσδιορισθῇ τὸ ἐν τῷ ἄλατι τούτῳ ὕδρογόνον, κατειργάσθημεν ζυγισθεῖσαν αὐτοῦ ποσότητα μετ' ἀνύδρου δξόνης ἐπὶ μίαν ὥραν, διηθήσαμεν, καὶ ἐν τῷ διηθήματι προσδιωρίσθη ὀξυμετρικῶς τὸ Η, μετρηθέντος τοῦ προκύπτοντος ὀρθοφωσφορικοῦ δξέος καὶ ὑπολογισθέντος ὡς  $H_4P_2O_7$ .

Οὐσίας: 0.8956: 44.89 κ. ἐ.  $KOH \frac{K}{10}$   
 Ὑπολογισθὲν  $H_4P_2O_7 = 44.02\%$ .  
 Εὔρεθὲν  $H_4P_2O_7 = 44.18\%$ .

Τὸ αὐτὸ σῶμα δύναται νὰ παρασκευασθῇ καὶ διὰ θερμάνσεως 2 μορίων  $AsPO_4$  μετὰ 3 μορίων  $H_3PO_4$ · ὑψουμένης τῆς θερμοκρασίας ἐκλύονται ὕδρατμοὶ καὶ τὸ μίγμα καταλήγει νὰ στερεοποιηθῇ περὶ τοὺς  $320^\circ$  παρέχον τὴν αὐτὴν ἀκριβῶς ἔνωσιν.

Τὸ ἄλας τοῦτο εἶναι ἐξόχως ὑγροσκοπικόν, ἀφιέμενον δ' εἰς τὸν ἀέρα διαρρέει ταχέως, καταλίπον τελικῶς κρυστάλλους τριοξειδίου τοῦ Ἀρσενικοῦ.

Διὰ πυρώσεως τοῦ δξίνου ἄλατος  $4AsPO_4 \cdot 3H_4P_2O_7$  εἰς θερμοκρασίαν ἀνωτέραν τῶν  $400^\circ$  ἐπέρχεται τῆξις αὐτοῦ, καὶ μετὰ τὴν ψύξιν σχηματίζεται μᾶζα ὑαλώδης ἥτις τῇ ἐπιδράσει ὕδατος διασπᾶται ἀποβαλλομένου τριοξειδίου τοῦ Ἀρσενικοῦ. Τὰ ἀποτελέσματα τῆς ἐπὶ τοῦ τήγματος τούτου ἐρεύνης ὡς καὶ τῆς ἐπὶ τῶν λοιπῶν σχηματιζομένων ἐνώσεων θέλουσι ἀποτελέσει τὸ ἀντικείμενον προσεχοῦς ἀνακοινώσεως ἡμῶν.